

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **228 900 A1**

4(51) G 01 N 21/64
G 01 N 33/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 267 106 2	(22)	07.09.84	(44)	23.10.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD
(72)	Matschiner, Hermann, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Heberer, Henning, Dr. Dipl.-Chem.; Günzel, Gisela, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Bestimmung langkettiger aliphatischer Amine**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung langkettiger aliphatischer primärer und sekundärer Amine. Ziel der Erfindung ist eine für Routineuntersuchungen geeignete Bestimmungsmethode hoher Genauigkeit für langkettige aliphatische primäre und sekundäre Amine in öligen Medien. Erfindungsgemäß werden diese Amine mit 4-Methoxy-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol derivatisiert, die entstandenen Produkte getrennt und das Alkylamino-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol quantitativ bestimmt. Die Bestimmung des Amingehaltes öliger Medien, z. B. von Schmierölen, Fetten, Desinfektionsmitteln, Kosmetika oder Turbineölen, ist für deren Gebrauchseigenschaften von größter Wichtigkeit.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Verfahren zur Bestimmung langkettiger aliphatischer Amine

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung langkettiger aliphatischer primärer und sekundärer Amin in öligen Medien, wie z.B. Schmierölen, Fetten, Desinfektionsmitteln, Kosmetika oder Turbinenölen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die genaue Kenntnis des Amingehaltes in solchen öligen Medien, besonders im Konzentrationsbereich von 1 bis 100 mg/l Öl, ist für deren Gebrauchseigenschaften von größter Wichtigkeit (E. Czembik, A. Langner, K. Pflugbeil, K. Schindler : DD-PS 107 962). Die bisher bekannten quantitativen Bestimmungsmethoden (H. Heberer, G. Bittersohl: Z. Chem. 20, 361 (1980)) erwiesen sich als ungeeignet, da weder eine direkte qualitative und quantitative Analyse dieser Amine ohne Derivatisierung, noch eine extraktive Derivatisierung mit anschließender Trennung und Detektion möglich ist.

Die direkten spurenanalytischen Methoden wie Gaschromatographie, NMR- und IR-Spektroskopie liefern aufgrund der Matrixeffekte, der ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Organoreste der Amine und der Bestandteile der Öle keine befriedigenden Ergebnisse.

Aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften der Amin und der unpolaren organischen Matrix sind auch extraktive Anreicherungen, wie sie aus der Metabolitforschung in biologischen Systemen üblich sind, für diese analytische Aufgabenstellung nicht anwendbar.

Auch das Nachweisreagens 4-Chlor-7-nitro-benz-2,1,3-oxadiazol (NBD-Cl), das für niedere aliphatische Amine eingesetzt wird, ist für ein quantitatives Analyseverfahren für diese Amine nicht einsetzbar, da es nicht reaktiv genug ist und die resultierenden Derivate nur schwer von überschüssigem Reagens abtrennbar sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine für Routineuntersuchungen geeignete Bestimmungsmethode mit hoher Genauigkeit für langkettige aliphatische primäre und sekundäre Amine in öligen Medien.

Darlegung des Wesens der Erfindung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein entsprechendes, einfach durchführbares quantitatives Analyseverfahren zu finden. Erfindungsgemäß werden die langkettigen, aliphatischen Amine in öligen Medien mit 4-Methoxy-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol derivatisiert, die entstandenen Produkte getrennt und das Alkylamino-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol quantitativ bestimmt. Dazu werden die zu analysierenden Öle und Fette, die langkettige aliphatische Amine enthalten, mit einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Säuren, z.B. mit methanolischer Salzsäure, extrahiert, die saure Phase zum Entfernen der Säure und des Extraktionsmittels zur Trockne eingengt, mit 4-Methoxy-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol (NBD-OMe) derivatisiert und das dabei entstehende 4-Alkylamino-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol (NBD-Amin) nach beispielsweise chromatographischer Abtrennung fluoreszenzspektrophotometrisch quantifiziert.

Dieses Verfahren gestattet nach Kalibrierung mit dem synthetisch-präparativ gewonnenen NBD-Amin den spezifischen Nachweis von langkettigen aliphatischen Aminen im Konzentrationsbereich von 1 - 100 mg/l Öl, wobei die Variationskoeffizienten je nach Konzentration zwischen 5 und 10 % liegen.

Zur Überführung der Amine in das saure organisch-wässrige Extraktionsmittel ist es günstig, das Öl-Extraktionsmittelgemisch bei erhöhter Temperatur zu schütteln. Zweckmäßig ist es,

das NBD-OMe in ein m mit Wasser mischbares Lösungsmittel zu lösen. Diese Lösung wird zusammen mit einem alkalischen Puffer extrahiert, zur Trockne gebrachten Aminsatz zugesetzt. Nach der Derivatisierungsreaktion wird diese Lösung vorzugsweise mit einem nicht wasserlöslichen organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt. Das extrahierte NBD-Amin lässt sich chromatographisch isolieren. Bei Anwendung der Dünnschichtchromatographie wird der aufgrund der RF-Werte und seiner gelben Fluoreszenz im UV-Licht ermittelte NBD-Amin-Fleck mit einem geeigneten Lösungsmittel eluiert und die Fluoreszenz-Emissions-Strahlung bei einer geeigneten Anregungswellenlänge gemessen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Quantitativer Nachweis von Octadecylamin im Turbinenöl eines Kraftwerkes

Synthese der Modellsubstanz 4-Octadecylamino-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol (NBD-ODA)

1 g (0,005 Mol) NBD-Cl in 30 ml Ethanol werden mit 1,35 g (0,005 Mol) Octadecylamin (ODA) in 30 ml Ethanol und 0,42 g (0,005 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 2 ml Wasser versetzt.

Nach kurzem Erwärmen und 3 stdg. Stehen werden die rotbraunen Kristalle abgesaugt und mit Ether gewaschen.

Schmp. 96 - 108°C (i-Propanol)

Ausbeute: 1,55 g (72 % d.Th.)

Reinigung: präparative Dünnschichtchromatographie (DC) an Kieselgel G 60 (Merck) mit dem Laufmittel c-Hexan/Ethylacetat (1:1), Extraktion der fluoreszierenden Zone (RF = 0,87) mit Ethylacetat (Eac.) und Umkristallisation der aus dem Eluat isolierten roten Kristalle aus n-Hexan.

Schmp. 104-11°C. Weitere Versuche zur Eingrenzung des Schmelzbereiches durch Säulenchromatographie an Kieselgel S blieben aufgrund von Verunreinigungen durch Isomere in der Alkylkette des ODA erfolglos. Das Produkt ist bei Verwendung von 3 unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen dünnschichtchromatographisch einheitlich.

Elementaranalyse: ber. C 66,68 H 9,25 N 12,95
MM 432,2 gef. C 66,68 H 9,60 N 12,94
 $C_{24}H_{40}N_4O_3$

Extraktion, Derivatisierung, chromatographische Trennung und Detektion von ODA

5 ml Öl (untersuchter Konzentrationsbereich 5 - 500 µg ODA), werden in eine 50 ml Ampulle gegeben. Nach Zugabe von 5 ml methanolischer Salzsäure (4,5 ml MeOH und 0,5 ml HCl) wird die zugeschmolzene Ampulle 4 h bei 50 - 60°C geschüttelt. Nach Abkühlung überführt man das Gemisch in ein Schliffrohr und zentrifugiert 5 min bei 5000 U/min. Die methanolische Schicht wird mit einer Pipette abgehebert (4,7 - 4,8 ml) und am Rotationsverdampfer bei 50°C in einem Spitzkolben zur Trockne (geringer öliger Rückstand) abgedampft. Der Rückstand wird mit trockenem Stickstoff 30 min überblasen, um HCl-Reste zu entfernen. Nach Zugabe von 0,5 ml einer methanolischen 1 %igen NBD-OMe-Lösung und 1 ml Britton-Robinson-Puffer pH 9,4 wird der Kolben mit Stopfen und Federn gut verschlossen und 30 min bei 80°C geschüttelt. Nach Abkühlung werden 0,5 ml Methylisobutylketon (MIBK) addiert, nochmals 10 min geschüttelt und dann von der oberen Schicht 10 oder 50 µl (je nach ODA-Konzentration im Öl) auf eine 20 x 20 cm DC-Platte, beschichtet mit 0,5 mm Kieselgel, aufgetragen. Es wird zweidimensional entwickelt (Laufmittel 1 : c-Hexan/Eac. 1:1; Laufmittel 2 : Chloroform/THF, 98:2). Der NBD-ODA-Fleck wird markiert, mit dem Sorptionsmittel abgekratzt und mit 3 ml Eac. 10 min lang bei 45°C geschüttelt. Nach Zentrifugation (3 min bei 5000 U/min) wird die Lösung direkt in eine 1 x 1 cm Fluoreszenzküvette filtriert und die Fluoreszenzstrahlung (Anregung bei 467 nm) gemessen.

Die Auswertung erfolgt nach dem Eichkurvenverfahren. Die hierzu erforderlichen Kalibrierungs-Meßpunkte wurden durch Anwendung des beschriebenen Analysenverfahrens auf unterschiedlich mit ODA dotierte Öle erhalten.

Bedingt durch die Konzentrationsabhängigkeit der Extraktionsausbeute von ODA aus dem Öl ist die Gesamtfunktion des Analysenverfahrens nicht linear, sondern quadratisch, wobei im

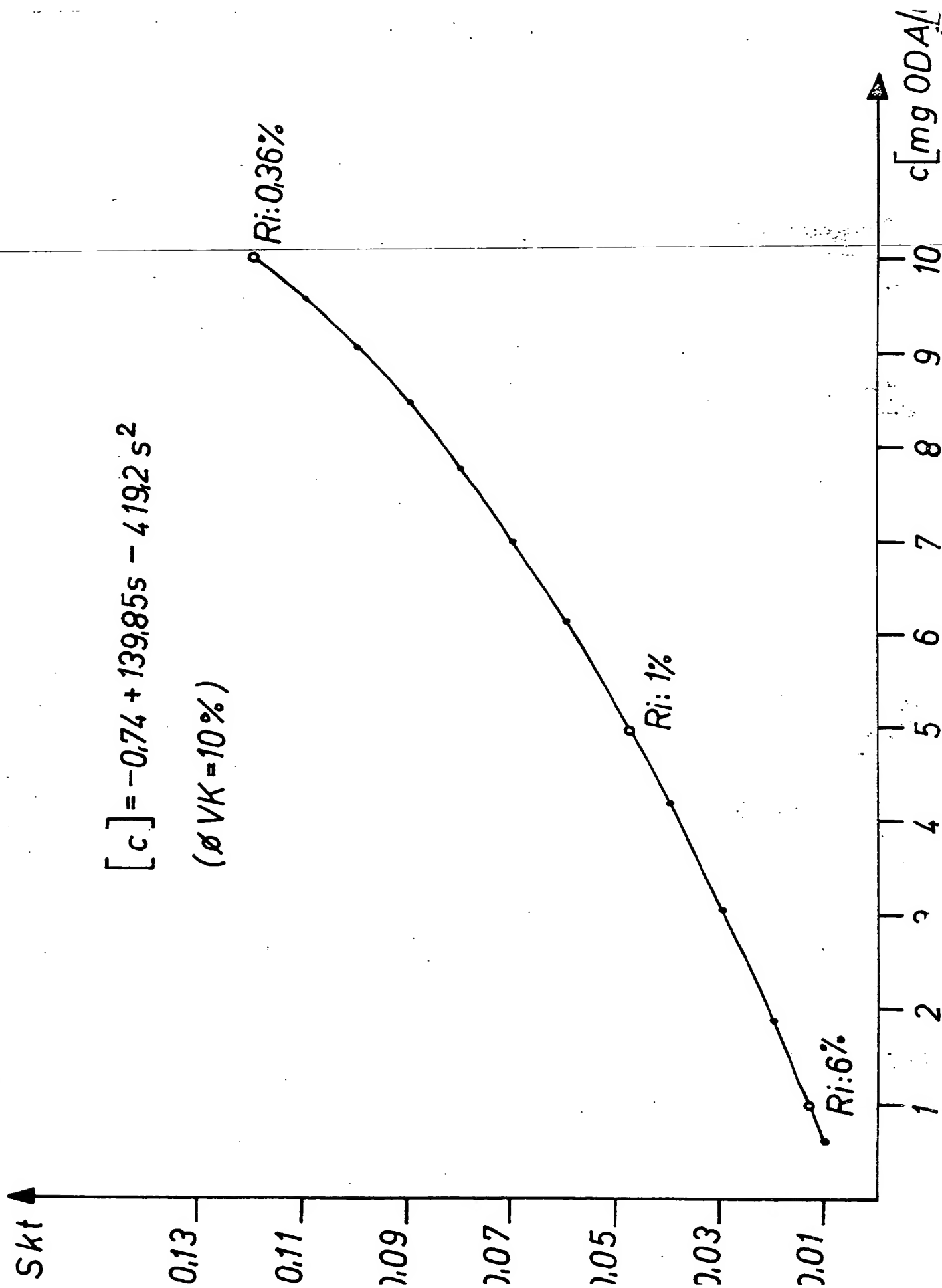
Konzentrationsbereich von 1 - 10 mg/l Öl eine geringfügig
and re Analysenfunktion zutrifft, als im Bereich 10 - 100 mg
(Abb. 1 und 2).

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung langkettiger, aliphatischer Amine in öligen Medien, gekennzeichnet dadurch, daß diese mit 4-Methoxy-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol derivatisiert, die entstandenen Produkte getrennt und das Alkylamino-7-nitrobenz-2,1,3-oxadiazol quantifiziert wird.

Hierzu zwei Blatt Zeichnungen

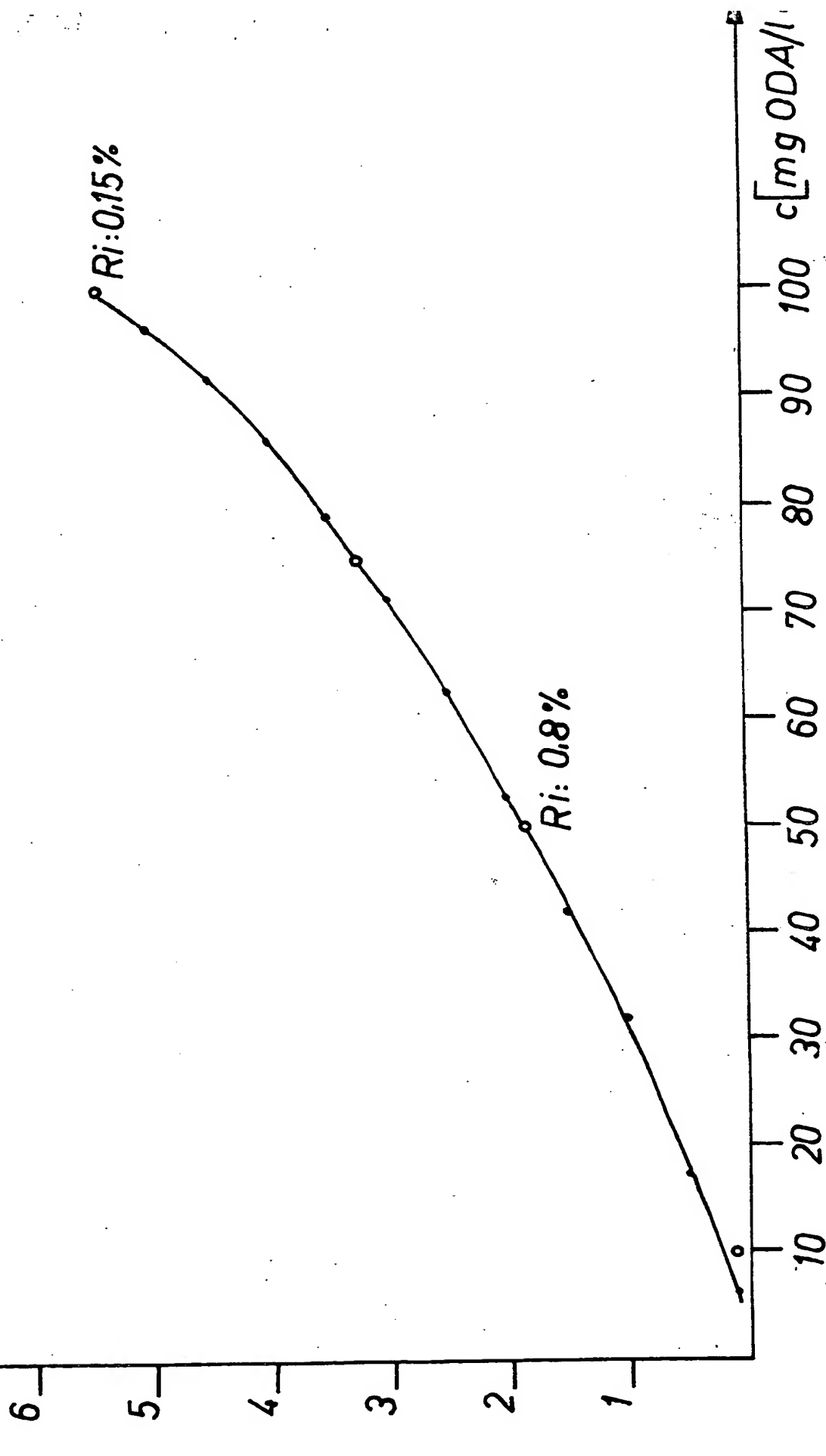
Figur I



Figur II

$$[c] = 3,53 + 28,68s - 2,02s^2$$

($\sigma_{VK} = 5\%$)



11

20